

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00112370.X

[43]公开日 2000年12月27日

[11]公开号 CN 1278024A

[22]申请日 2000.7.4 [21]申请号 00112370.X

[71]申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路22号

[72]发明人 杨绍光 朱 浩 都有为

[74]专利代理机构 南京大学专利事务所

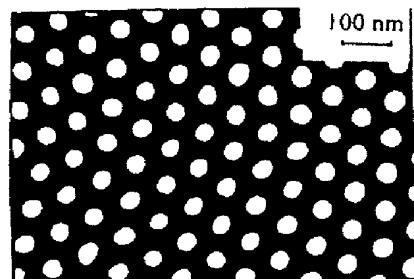
代理人 陈建和

权利要求书1页 说明书2页 附图页数1页

[54]发明名称 大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法

[57]摘要

一种大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法,在金属铝、铝合金或单晶铝的表面首先生成一个大面积有序图案,再用阳极氧化方法,在铝或铝合金上生成大面积的有序纳米孔洞模板。单晶铝作基底,直接阳极氧化。本发明可以产生高密度大面积六角对称有序的长孔洞的纳米孔洞模板,用作有序磁记录介质时,记录密度可以达到每平方英寸170G,模板也可以用来制备有序纳米管,生长有序纳米棒等。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法，其特征是在金属铝、铝合金或单晶铝的表面首先生成一个大面积有序图案，再用阳极氧化方法，在铝或铝合金上生成大面积的有序纳米孔洞模板。
2. 由权利要求 1 所述的大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法，其特征是阳极氧化生成大面积有序的纳米孔洞模板，并通过扩孔液的作用调节孔洞的直径。
3. 由权利要求 1 所述的大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法，其特征是用单晶铝作基底，直接阳极氧化。
4. 由权利要求 1 所述的大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法，其特征是大面积有序图案是六角对称大面积纳米有序图案；其生成方法是用炭化硅、单晶硅或其它材料制作一个母板，板上呈六角对称地分布着直径均匀的纳米圆柱，在平整的铝基底上覆盖一层高分子材料膜，将母板利用一定的压力压在高分子材料上，升高温度使高分子软化，再降低温度使高分子固化，去掉母板，在平整的铝表面形成有序的孔洞图形的高分子材料的图案。
5. 由权利要求 1 所述的大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法，其特征是大面积有序图案是六角对称大面积纳米有序图案；其生成方法是在平整的铝基底表面上覆盖一层抗蚀剂；利用光刻技术和掩模在抗蚀剂上形成有序孔洞图案或利用电子束刻技术在抗蚀剂上刻出六角有序孔洞。
6. 由权利要求 1 所述的大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法，其特征是大面积有序图案是六角对称大面积纳米有序图案；其生成方法是在平整的铝基底上覆盖一层抗蚀剂，采用相干光作光源，利用光学干涉曝光技术在抗蚀剂层上形成大面积六角对称的纳米有序图形，通过显影处理，得到六角对称的孔洞有序图案。
7. 由权利要求 1、2 所述的大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法，其特征是阳极氧化的条件是：电压从 5V~2000V，电源的正极接阳极氧化的铝，负极接任何导电电极，阳极氧化的时间在 1 min~1800 min。

说 明 书

大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法

本发明涉及一种纳米有序孔洞的制备方法，尤其是大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法。

大尺寸纳米有序孔洞模板可以有很好的应用，例如，用于新型磁性记录盘基等。现有的压模技术，光刻和电子束刻蚀技术可以得到大面积纳米有序孔洞模板，但是不能得到较长的直径均匀的纳米孔洞。直接阳极氧化法只能得到小面积有序纳米孔洞模板。

本发明的目的是：提出一种大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法，得到大面积纳米有序孔洞模板，并且得到较长的直径均匀的纳米孔洞。本发明的目的还在于提供一种加工成本低，工艺可靠，纳米孔洞的深度容易控制，利于工业化大规模生产的制备方法。

本发明的目的是这样实现的：大尺寸纳米有序孔洞模板的制备方法，在金属铝或铝合金的表面首先生成一个大面积有序模板，在此基础上利用阳极氧化技术，在铝或铝合金上生成大面积的有序纳米孔洞模板，且孔洞长度较长。或者利用单晶铝作基底，消除了多晶铝中晶界的影响，直接阳极氧化生成大面积有序的纳米孔洞模板，并通过扩孔液的作用调节孔洞的直径。从而形成大尺寸纳米有序孔洞模板。用单晶铝作基底，消除了多晶铝中晶界的影响，故可以直接阳极氧化。

本发明的特点是：本发明可以产生高密度大面积六角对称有序的长孔洞的纳米孔洞模板，这种模板用作有序磁记录介质时，记录密度可以达到每平方英寸170G，甚至更高。这种模板也可以用来制备有序纳米管，生长有序纳米棒，还可以作为催化剂的载体。更主要的是本发明的方法熔合现成的两种工艺方法，加工成本低，工艺可靠，纳米孔洞的深度容易控制，利于工业化大规模生产。

以下根据附图和实施例对本发明作进一步说明：

图1为本发明给出的照片，尺寸在照片上已有标示。

本发明方法的具体化：在金属铝或铝合金上制备大尺寸纳米有序孔洞模板的实施例分三个步骤，第一步产生六角对称大面积纳米有序图形；第二步进行电化学阳极氧化，第三步通过扩孔液的作用调节孔洞的直径。

第一步有三种方案，

1. 用碳化硅、单晶硅或者其它材料制作一个母板，板上呈六角对称地分布着直径均匀的纳米圆柱。在平整的铝（或铝合金）基底上覆盖一层高分子材料膜（如PMMA），还能使用聚酯薄膜等，将母板利用一定的压力压在高分子材料上，升高温度使高分子软化，再降低温度使高分子固化。

去掉母板，在平整的铝（或铝合金）表面形成有序的孔洞图形的高分子材料的图案。

2. 制作具有六角对称的有序分布的直径均匀图案的掩模。在平整的铝（或铝合金）基底表面上覆盖一层抗蚀剂（同上述，如 PMMA）。利用光刻技术（如紫外光刻，X 射线光刻等）和掩模在抗蚀剂上形成有序孔洞图案。或利用电子束刻技术在抗蚀剂上刻出六角有序孔洞。
3. 在平整的铝（或铝合金）基底上覆盖一层抗蚀剂，采用相干光作光源，利用光学干涉曝光技术在抗蚀剂层上形成大面积六角对称的纳米有序图形。通过显影处理，得到六角对称的孔洞有序图形，上述 3 种方法均是已有技术，应用于本发明的工艺没有特殊的要求，例如，可以参见：Appl. Phys. Lett, 1995, 67(21) P3114-3116 Stephen Y. Chou et. al. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers

第二步：阳极氧化：在上述图形的基础上，利用电化学阳极氧化选择合适的电解液和氧化电压，可以在铝（或铝合金）上生成大面积有序的纳米孔洞序模板，且孔的长度较长。

根据所产生的图形的孔心间距，选择合适的电解液和直流电压进行阳极氧化。电解液如：0.1~2.0M 硫酸，草酸，磷酸等，电解电压从 5V~2000V，电源的正极接阳极氧化的铝，负极接任何导电电极。阳极氧化的时间在 1 min~1800 min。实施例中，用 0.4M 硫酸，电解电压从 25V，电源的正极接阳极氧化的铝，负极接任何导电电极。阳极氧化的时间在 1200 min。电解电压 100V 时，阳极氧化的时间在 10 min。阳极氧化处理的时间与电压的关系是现有技术。

第三步扩孔：

当阳极氧化的孔径未达到大小时，第三步是必须的。利用 0.1~5.0 M 磷酸、盐酸等，实施例为 0.3M 浓度的磷酸。在合适的温度下增大孔的直径，控制温度和扩孔时间可以得到所需要的孔径。实施例中湿度控制在 30°C，扩孔时间为 20 分钟，实施例中孔径为 30nm。实际上孔的直径在 10 nm ~ 500 nm 均可，而用于磁记录材料的孔径一般在 30nm 左右即可。利用酸液扩孔，酸的浓度与温度、作用时间与孔直径有一定的关系，一般而言，酸的 PH 值愈小、温度愈高、作用时间愈长，孔的直径就愈大。

利用单晶铝制备大面积纳米有序模板，不需要上面的第一步骤，后面两个步骤相同。

本发明的尺寸可以选择，一般容易达到几百平方厘米，这就具有非常宽广的实用前景。本发明的另一个实施例是，选用片型单晶硅、铝、铝合金片，制备成品后再与其它其它材料的基底或衬底材料结合，更便于降低成本，便于实用。

照片为 30nm 孔径的工艺实施例，照片给出了良好的生长效果。

00-07-11

说 明 书 附 图



图 1